

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—63310

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/02
4/64

識別記号

庁内整理番号

1 0 6

7823—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月16日
発明の数 4
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ オレフィンの重合用の成分及び触媒

⑮ 特 願 昭56—126025

⑯ 出 願 昭56(1981)8月13日

優先権主張 ⑰ 1980年8月13日 ⑱ イタリア
(I T) ⑲ 24141 A/80

⑳ 発 明 者 サンドロ・パロディ
イタリア国ノヴァラ・オレッツ
ヨ・ヴィアディネグリ4

㉑ 発 明 者 ロベルト・ノツチ
イタリア国ノヴァラ・コルソX
X III マルツオ170

㉒ 発 明 者 ウムベルト・ジャンニーニ

イタリア国ミラノ・ヴィアシス
モンディ53

㉓ 発 明 者 ピエール・カミロ・バルベ
イタリア国フェラーラ・ヴィア
パヴオーネ3

㉔ 発 明 者 ウムベルト・スカタ
イタリア国フェラーラ・ヴィア
シーバティステイ31

㉕ 出 願 人 モンテジソン・ソチエタ・ベル
・アチオニ
イタリア国ミラノ・フオロボナ
パルテ31

㉖ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

2 特許請求の範囲

1 必須担体としての活性形の Mg ハロゲン化合物、並びに該 Mg ハロゲン化合物上に担持されている Ti -ハライド又は Ti -ハロアルコール及び下記の前記の化合物から選択されたエステル：

1.1 エステル系カルボニル^基の少なくとも1個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも4の鎖状もしくは分枝鎖状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.2 少なくとも2個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その $-COOR$ 基のヒドロカルビル

基 R の少なくとも1個が炭素数が3~20の分枝鎖状の飽和もしくは不飽和基であるか又は炭素数が6~20のアリールもしくはアリールアルキル基である不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.3 オルト位置に $COOH$ 基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その $COOR$ 基のヒドロカルビル基 R の少なくとも1個が3~20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、

1.4 オルト位置に少なくとも2個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、

1.5 少なくとも1個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、

1.6 $RCOOR'$ 基のヒドロカルビル基 R 、 R'

の少なくとも1個が炭素数が3~20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基であるか、又は炭素数が7~20のアリールアルキル基であるか、或いはRはエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、R'基が鎖状ヒドロカルビル基であるときには、R'は3~20の炭素原子を含有している飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル、

1.7 式CO(OR)_n、(ここで、同一であつても又は異なつていてもよいR基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である)の炭酸のエステル、

からなり、アルファ-オレフィンの重合用触媒を形成するためにAl-アルキル化合物及び1個以上のSi-OR、Si-OCOR又はSi-NR₂結合(R

重合用触媒。

5 該Al-アルキル化合物が、Al-トリアルキル或は炭素もしくは炭素原子を介して、又はSO₂もしくはSO₂基を介して互に結合している2個以上のAl原子を含有しているAl-アルキル化合物である特許請求の範囲第4項記載の触媒。

6 成分b)のケイ素化合物がフェニルジ-もしくはトリ-アルコキシシラン又はアルキルジ-もしくはトリ-アルコキシシランである特許請求の範囲第4項もしくは第5項記載の触媒。

7 成分c)が特許請求の範囲第2項記載の固体成分である、特許請求の範囲第6項記載の触媒。

8 重合方法を液相で不活性化水素溶媒の存在下もしくは不存在下で又は気相で、特許請求の範囲第4項~第7項のいずれかに記載の触媒の存在下で、実施することを特徴とする、アルファ-

ヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物と組み合わせて使用される固体成分。

2 該Mgハロゲン化合物がMgジハライドである特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

3 該Mgハロゲン化合物がMgシクロライド又はMgジプロマイドであり、該TiハライドがTiテトラハライドであり、そしてエステルが上記1, 2, 13, 16及び17群から選択される特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

4 下記成分：

- a) Al-アルキル化合物、
- b) 1個以上のSi-OR、Si-OCOR又はSi-NR₂結合(ここでRはヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物、
- c) 特許請求の範囲第1項~第3項に記載されている如き固体成分、

の反応生成物からなる、アルファ-オレフィンの

オレフィンCH₂=CHR(ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合方法。

9 特許請求の範囲第8項記載の方法で得られたアルファ-オレフィンの重合体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、CH₂=CHRオレフィン(ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合用触媒の形成に有用な新規な固体成分、並びに該成分から形成された触媒、更には重合方法にも関するものである。

今までに知られているプロピレン及びそれより高級なオレフィンの重合用の担持されている高活性のそして高度に立体特異性の触媒は、電子供与体化合物(外部電子供与体)で部分的に錯体化されているAl-アルキル化合物を、活性形のMg

-ハライド上に担持されている Ti 化合物及び電子供与体化合物(内部電子供与体)からなる固体成分と反応させることにより得られる。

そのような触媒の例は英国特許1558194及びベルギー特許868682中に記されている。

$Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物からなる外部電子供与体も記されている〔特開昭54-94590号及び特開昭55-36203号〕、種々のそして多数の内部電子供与体の中には、メタクリル酸メチル及びビバリン酸エチルの如き化合物も挙げられている。しかしながら、 $Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体として使用する全ての先行技術の触媒においては、主として安息香酸のエステル及びそれらの誘導体が内部電子供与体として使用される。

活性及び立体特異性という語で表わされている上記の触媒の性能は、安息香酸エチル及び安息香

酸の同様なエステルを外部電子供与体として使用する触媒の性能と変わらない。今回、特別な構造を有するエステルを内部電子供与体として使用することにより、意外なことに、 $Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体としてなる先行技術の担持触媒の活性及び立体特異性を増大できることが発見された。

本発明の触媒は、下記の成分の反応生成物からなっている：

a) Al -アルキル化合物、たとえば、 Al -トリアルキル又は酸素もしくは酸素原子を介して又は SO 、もしくは SO 、基を介して互に結合している2個以上の Al 原子を含有している Al -アルキル化合物、

b) 1個以上の $Si-OR$ 、 $Si-OCOR$ 又は $Si-NR_2$ 結合(ここで R はヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物、

アルアルキル基であるような不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

3) オルト位置に $COOH$ 基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その $COOR$ 基のヒドロカルビル基 R の少なくとも1個が3~20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、

4) オルト位置に少なくとも2個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、

5) 少なくとも1個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、

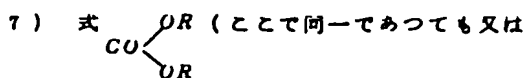
6) $RCUOR'$ 基のヒドロカルビル基 R 、 R' の少なくとも1個が炭素数が3~20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基であるか、又は炭素数が7~20のアリールアルキル基で

(Mg ハロゲン化合物好ましくは)

c) 必須担体としての活性形の Mg ジハライド、並びに該 Mg ハロゲン化合物上に担持されている Ti -ハライド又は Ti -ハロアルコールート及び下記の群の化合物から選択された電子供与体化合物：

- 1) エステル系カルボニル基の少なくとも1個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも4の鎖状もしくは分枝鎖状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、
- 2) 少なくとも2個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その $-COOR$ 基のヒドロカルビル基 R の少なくとも1個が炭素数が3~20の分枝鎖状の飽和もしくは不飽和基であるか又は炭素数が6~20のアリールもしくはアリ

あるか、或いは R はエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、 R' 基が線状ヒドロカルビル基であるときには、 R' は3~20の炭素原子を含有している飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル、



異なつていてもよい R 基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である) の炭酸のエステル。

成分c)の製造に適する代表的エステルの例は下記のものである:

1) 群

ジエチルジイソブチルマロネート、ジエチル α -ブチルマロネート、ジエチル- α -ジブチルマ

4) 群

2,3-ジアセトキシナフタレン、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン。

5) 群

ベンゾイル-エチルサリチレート、アセチル-メチルサリチレート。

6) 群

エチレン-グリコール-ビバレート、1,4-ブタンジオール-ビバレート、ベンジル及びイソブチルビバレート、 α -プロピルビバレート、エチルジフェニルアセテート、イソブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、エチルベンゾイルアセテート、イソブチルビルベート、イソブチル-トランス-3-メトキシ-2-ブテノエート。

7) 群

ロネート、ジエチルフェニルマロネート、ジエチル-1,2-ジクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジオクタセバセート、ジイソブチルアジベート。

2) 群

ジ-2-エチル-ヘキシル-マレエート、ジイソブチルマレエート、ジイソブチル-3,4-フラン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチルヘキシルマレエート、2-エチルヘキシルマレエート。

3) 群

ジイソブチル-2,3-ナフタレン-ジカルボキシレート、ジ- α -プロピル、ジ- α -ブチル、ジイソブチル、ジ- α -ヘブチル、ジ-2-エチル-ヘキシル、ジ- α -オクタチル、ジ-ネオペンチルフトレート、フタル酸のモノブチル及びモノイソブチルエステル、エチル-イソブチル-フトレート、エチル- α -ブチル-フトレート。

フェニル-エチルカーボネート、ジフェニルカーボネート。

好適な化合物は、マレイン酸、ビバリン酸、メタクリル酸、炭酸及びフタル酸のエステルである。上記の如く、ポリカルボン酸のエステルはエステル基の他にエステル化されていない COOH 基を含有することもできる。

成分c)の製造においては、エステルを活性形の Mg ハロゲン化合物たとえば活性 Mg ジハライドもしくは予備形成された該ジハライドの先駆体と接触させて製造することができる。更に、例えば、アルコールもしくはアルコールとアリールハライドの間のエステル化により、又はポリカルボン酸の無水物もしくは半エステルとアルコールの間のエステル化により、又はエステル交換による如き公知の反応によりエステルをその場で製造することができる。

エステルは他の公知の内部電子供与体と併用することもできる。

成分c)の必須担体を形成する活性形のMgハロゲン化合物たとえば活性な無水Mgジハライドは、成分c)のX線粉末スペクトル中で1mg/gの表面積を有するジハライドの粉末スペクトル中に現れる最も強い回折線の少なくとも30%の広がりを示すMgジハライドであるか、又は該強度ピークが最強線の面間距離に関してシフトしているハロにより置き換わっているようなX線粉末スペクトルを示すMgジハライドであるか及び/又は3mg/gより大きい表面積を有するMgジハライドである。

Mgジハライドの表面積の測定は、成分c)を沸騰TICl₄で2時間処理した後に行なわれる。測定値をMgジハライドの表面積とする。Mgジハライドの非常に活性な形は、1mg/gの表面積

水量は一般に1重量%より少ない。

活性Mgジハライド上に担持されているTiハライド又はTiハロアルコール及びエステルとは、担体上に化学的もしくは物理的に固着され、成分c)を沸騰している1,2-ジクロロエタンで2時間処理することによっても成分c)から抽出できないような上記の化合物を意味する。

成分a)、b)及びc)は互いにいずれの順序でも反応させられるが、好適には成分a)及びb)を予備混合し、その後成分c)と反応させる。

成分c)を成分a)及び/又はb)と予備混合させることもできる。a)及びb)の予備混合は、普通、室温乃至室温程度の間の温度において行なうことができる。

c)及びb)の予備反応は比較的高い温度においても実施できる。化合物b)を加えそして成分c)自身と反応させることもできる。成分b)を、

を有する対応するジハライドのスペクトル中に現れる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを形成するようなX線粉末スペクトルを示すものであるか、又は最も強い線が面間距離に関してシフトしたハロにより置き換わっているようなものである。一般に、上記の形の表面積は30~40mg/gより大きく、そして特に100~300mg/gである。

活性形は、上記の形から、不活性化炭化水素溶液中での成分c)の熱処理によつても誘導でき、それはX線スペクトル中でハロの代りに鋭い回折線を示すものである。

これらの形の鋭い最強線は、いずれの場合にも、1mg/gの表面積を有するMgジハライドの対応する線に関して少なくとも30%の広がりを示している。好適なMgジハライドはMgジクロライド及びMgジブロマイドである。ジハライドの含

成分c)上に担持されているハロゲン化Ti化合物に関して少なくとも1のモル比で、そして成分a)として使用されているAl-アルキル化合物に関して20より少ない、好適には0.5~0.3の間のモル比で反応させることができる。

成分c)においては、Mgジハライド及びそれに担持されているハロゲン化Ti化合物の間のモル比は1~500の間であり、そしてMgジハライド上に担持されている炭ハロゲン化Ti化合物及び電子供与体の間のモル比は0.1~50の間である。

b)に示されているケイ素化合物には、一般式



(式中、Rは炭素数が1~20のアルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、シクロアルキル基であり、

Yは-OR', -OCOR', -NR₂'であり、こ

で R' は R とは同一であるか又は異なっておりそして R と同じ意味を有し、

X はハロゲンもしくは水素原子又は $-OCOR''$ 、

$-NR''$ 基であり、ここで R'' は R' と等しいか又は異なっており、そして R' と同じ意味を有し、

m 、 n 及び p はそれぞれ、 m は0~3、 n は1~4、そして p は0~1の数であり、そして $m+n+p$ は4に等しい]

の化合物が包含される。

使用できる他のケイ素化合物は、2個以上のケイ素原子が、酸素又は窒素原子を介して、互に結合されているような化合物である。

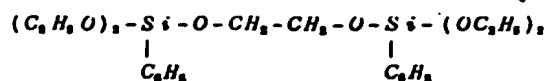
これらの化合物の例は、ヘキサエトキシジシロキサン、対称性ジフェニルテトラエトキシジシロキサン

チルアミノシラン、テトラフェノキシシラン又はテトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシランである。

ケイ素化合物を、例えば $SiCl_4$ の如きハロゲン化されたケイ素化合物とアルコール又は Mg もしくは Al のアルコレートとの反応によりその場で生成することもできる。

本発明の触媒中では、ケイ素化合物は、種々の触媒生成成分の間の反応の固体生成物中に結合された形で、そして0.05より大きい、一般的に0.1~5のケイ素化合物とハロゲン化 Ti 化合物のモル比で存在している。

成分a)を形成している Al -アルキル化合物には、 Al -トリアルキル、例えば Al -トリエチル、 Al -トリイソブチル、 Al -トリイソプロピル及びヘテロ原子を介して互に結合している2個以上の Al 原子を含有している化合物、例

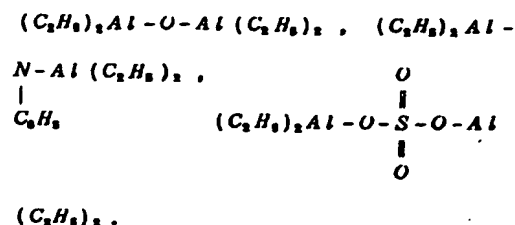


である。

好適なケイ素化合物は、フェニルトリアルコキシシラン、ジフェニルジアルコキシシランの如きフェニルアルコキシシラン、例えばフェニルトリエトキシ又はトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシ及びジエトキシシラン、モノクロロフェニルジエトキシシラン、アルキルジ-もしくはトリ-アルコキシシランの如きアルキルアルコキシシラン、例えばエチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシランである。

他の適当な化合物の例は、クロロトリエトキシシラン、アセトキシトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシラン、フェニルトリシクロエトキシシラン、フェニルジエトキシジエ

えば



が包含される。上記の如く、 Al 原子が例えば SiO_2 又は SO_2 の如き基を介して結合されているような Al -アルキル化合物も適している。これら Al -アルキル化合物は複数種併用することができる。例えば、上記例示の如き Al -アルキル化合物と $AlEt_2Cl$ の如き Al -アルキルハライドとの併用で使用することもできる。

成分c)は公知の方法に従って製造できる。これらの方法のうちの一方法は、 Mg ハライド及び本発明の電子供与体化合物を、粉砕生成物の X 線スペクトル中に Mg シハライドのスペクトルに関

して前記されている変化現象が現われるまで一緒に粉砕し、そしてその後粉砕された生成物を Ti -化合物と反応させることになつている。この型の製造は英国特許1559194中に記されている。

同様の製法は米国特許4107413、4107414及び4107415中に記されている。

他の方法は、 Mg ハライドとアルコールの付加物を、活性水素原子を含有していない電子供与体化合物の存在下で、 Ti 化合物と反応させることになつている。この方法はベルギー特許868682中に記されている。

公告されたドイツ出願3022738中に記されている他の方法によると、 Mg ジハライドとアルコールの間の付加物を、液体状で、ハロゲン化 Ti 化合物及び電子供与体化合物と反応させる。

他の方法はドイツ特許出願公開2924029、

担体を例えばドイツ特許出願公開3022738又はベルギー特許868682中に記されている方法に従つて、溶解されている電子供与体化合物を含有している過剰の $TiCl_4$ で処理する。

上記の全ての方法では、最終生成物は、上記の活性形で存在している Mg ジハライドを含有している。

活性形の Mg ジハライドを生成するため、又はジハライドが活性形で存在しているような Ti 含有 Mg ジハライド担持成分を生成するための他の公知の方法の例としては下記の如き反応があげられる：

—グリニヤール試薬又は MgR_2 化合物（ R はヒドロカルビル基である）又は該 MgR_2 化合物と Al -トリアルキルとの錯体、及びハロゲン化剤、例えば AlX_3 もしくは AlR_mX_n 化合物（ X はハロゲンであり、 R はヒドロカルビルであり、

米国特許4220554並びにイタリア特許出願27261/79中に記されている。

他の方法は、 Mg ジハライド、ハロゲン化 Ti 化合物及び電子供与体化合物を Mg ジハライドの活性化まで一緒に粉砕し、そして粉砕された生成物をハロゲン化炭化水素、例えば1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化メチレン、ヘキサクロロエタン、中に懸濁処理することになつている。

処理は40℃乃至ハロゲン化炭化水素の沸点の温度において、一般に1～4時間の範囲の時間になつて行ふことができる。

他の方法によると、低い OH 基含有量（好適には1重量%以下）を有する SiO_2 又は Al_2O_3 のような多孔性担体に、液状の Mg ジハライド、たとえば Mg ジハライドの電子供与体（例えば、アルコール、エチルなど）溶液を含ませ、次にこの

$m+n=3$ である）、 $SiCl_4$ 又は $HSiCl_3$ 、の反応、

—グリニヤール試薬とシラノールもしくはポリシロキサン、 H_2O 又はアルコールとの反応及びその後のハロゲン化剤又は $TiCl_4$ との反応、
— Mg とアルコール及びハロゲン化水素酸との反応又は Mg とヒドロカルビルハライド及びアルコールとの反応、

— MgO と Cl_2 又は $AlCl_3$ との反応、

— $MgX_2 \cdot nH_2O$ （ X =ハロゲン）とハロゲン化剤又は $TiCl_4$ との反応、

— Mg モノもしくはジアルコレート又は Mg カルボキシレートとハロゲン化剤との反応。

Ti -ハライド又は Ti -ハロゲンアルコールには特に、 Ti -テトラハライド、 Ti -トリハライド及び Ti -トリハロゲンアルコールが含まれる。好適な化合物は、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、

2,6-ジメチルフェノキシトリクロロチタンである。

Ti-トリハライドは公知の方法により、例えばTiCl₄をAlもしくは有機金属Al化合物を用いて又は水素を用いて還元することにより、得られる。

Ti-トリハライドの場合、触媒性能を改良する目的のためには、チタンの酸化(部分的であつてもよい)を、成分c)の製造中又は後に行なうことが簡便である。この目的用には、ハロゲン、ヨウ素ハライドを使用できる。

好適な触媒は、成分c)がMgCl₂、TiCl₄及びマレイン酸、ビバリン酸及びフタル酸のエステルから得られ、そして成分b)がフェニルもしくはエチル-トリエトキシシラン又はジフェニルジメトキシもしくはジフェニルジエトキシシランであるものであり、成分a)はAl-トリブ

ルキル、例えばAl-トリエチル又はAl-トリイソブチル、である。

成分c)は英国特許1,559,194、ベルギー特許868,682、ドイツ特許出願公開2,924,029、米国特許4,220,554、イタリア特許出願2,726,179又はドイツ特許出願公開3,022,738中に記されている方法に従つて製造できる。

成分c)の好適な製造方法は、MgCl₂、TiCl₄及びエステルを一緒に粉砕しそして粉砕された生成物をハロゲン化された炭化水素、例えば1,2-ジクロロエタン、で処理することも包含している。

本発明に従う触媒は、アルファ-オレフィンに公知の方法により重合するため、すなわち重合を液相で不活性化炭化水素溶媒の存在下もしくは不存在下で、又は気相で、又は例えば液相重合段階

と気相段階を組み合わせるにより実施する際に使用できる。一般に、温度は40°~160°の間、好適には60°~90°の間、であり、大気圧以上の圧力において行なうことができる。

分子量調節剤として、水素又は他の公知の型の調節剤が使用できる。

これらの触媒はプロピレン、ブテン-1、スチレン、4-メチルペンテンの重合において特に良好に使用できる。該触媒はまた、公知の方法に従つて、プロピレン及びエチレンを重合させて低温における比較的良好な耐衝撃性を有する改質ポリプロピレン(いわゆるプロピレン及びエチレンのブロック共重合体)を製造するため、又はプロピレンと少割合のエチレンの結晶性ランダム共重合体を得るためにも使用できる。

下記の実施例は単に説明目的のために示されているものであり、本発明の範囲を限定しようとする

るものではない。

実施例 1~10

固体触媒成分の調製:

ヨーロッパ特許出願公開公報第2,923,222号の実施例1に従つて、以下のようにして固体触媒成分を調製した。

a) 粉 砕

868gの無水MgCl₂(1%より少ない水含有量)、表1に記載されたエステル及び139gのビニル-トリエトキシシラン(VTS)(エステル/VTSのモル比=1.75及びMgCl₂/(エステル+VTS)のモル比=4.5に相当する)を100.0ccの全容量を有しそして3485kgの直径が15.8mmのインボックス鋼(inox steel)球を含有しているスーパテクニック(SIEBTECHNIK)製のビブラトム(VIBRATOM)型の振動ミル中で共粉砕した。

粉砕は1ℓの全容積当り120gに等しい充填効率を適用させて、約70℃のミル内部温度においてそして60時間の粉砕時間にわたって行なわれた。

粉砕された生成物のミルへの充填、引き続いての粉砕及び粉砕された生成物のミルからの除去は、乾燥窒素雰囲気下で行なわれる。

b) TiCl₄を用いる処理

25gの共粉砕された生成物を依然として窒素雰囲気下で500ccの反応器中に移し、その中でそれらを210ccのTiCl₄と接触させた。

TiCl₄を用いる処理は、100rpmで攪拌しながら80℃で2時間にわたって行なわれ、その後過剰のTiCl₄及びその中に溶解された生成物を80℃でサイホンにより除去した。

この操作の次に65℃のエタンを1回の洗浄毎に200ccを用いて5回洗浄した。

中、単量体を連続的に供給することにより圧力を一定に保つた。4時間後に、重合体スラリーを急速に冷却し、そしてガス抜きすることにより重合を停止させた。重合体を濾過により溶媒から分離し、そして熱い窒素流中で70℃において乾燥した。次に濾液中に溶解されているある量の重合体を単離し、重量測定し、そしてアイソタクチック指数(1.1)の計算のために沸騰しているn-ヘプタン中に可溶性である重合体の重量と合計した。触媒成分の使用量並びに該成分中のTi含有量、トリエチルアルミニウムに関するフェニルトリエトキシシランのモル比、加えられた触媒成分に関する重合体の収率、アイソタクチック指数(1.1)、固体触媒成分の表面積及びテトラリン中で135℃において測定された固有粘度を表1に示す。

実施例 11

このようにして製造された触媒成分は、1ml/gの表面積を有するMgCl₂のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを生成するようなX線粉末スペクトルを示した。

プロピレンの重合:

60℃に維持され、窒素雰囲気による圧力下に保たれている磁気攪拌器及び熱電対を備えている3ℓの全容積を有するステンレスオートクレーブ中に、5ミリモルのトリエチルアルミニウム、フェニルトリエトキシシラン(PES)及び上記で調製した固体触媒成分を含有しているガス抜きされた無水n-ヘプタン中の懸濁液1000mlを加え、その間にプロピレンも供給した。オートクレーブを閉じ、その後、水深を0.2気圧までの圧力で加え、温度を70℃にあげ、そして同時にプロピレンを7気圧の全圧となるまで加えた。重合

固体触媒成分の調製

エチルベンゾエートの代わりに表1に記載した割合でジイソブチルフタレートを用いるほかはドイツ特許出願公開2643143(特開昭52-151691号)の実施例7に従つて、固体触媒成分を調製した。

即ち、

A) 粉砕

無水MgCl₂ (1重量%以下の水を含む) 9.5g、ジイソブチルフタレートおよび時としてポリジメチルシロキサン(粘度50.0センチストークス135gをそれぞれ1ℓおよび6ℓの全容積を有し、それぞれ6mm直径のステンレススチール製球の3kgおよび18kgを含有するN.V.TE-M A'S, Gravenhage (オランダ)によつて製作された型VIBRATOMの2個の振動ミルで同時粉砕する。

粉砕は全容積（真空）の135g/ℓに等しい充満係数を使用して約40℃のミル内部における温度で100時間行なつた。

ミルへ粉砕せられるべき生成物を装入すること、つぎに粉砕することおよびミルから粉砕製品を排出することは窒素雰囲気内で行う。

B) $TiCl_4$ による処理

共粉砕した製品の一部（15～50g）を常に窒素雰囲気中で500℃の反応器に移し、そこで過剰の $TiCl_4$ を接触させる。 $TiCl_4$ による処理は80～135℃の温度で2時間行い、ついで過剰の $TiCl_4$ と $TiCl_4$ に格性の生成物を135℃で伊過によつて除去した。沸騰ヘキサンを以てする2回またはそれ以上の洗浄を行う。

得られた固体生成物は窒素雰囲気中で乾燥し、その一部を分析して Ti と Cl の多含量を測定した。

た触媒成分は、最も強い回折線が鋭い線状で現われるが、その半分のピーク幅が1 μ /gの表面積を有する $MgCl_2$ の対応する半分のピーク幅の30%より広がつているようなX線粉末スペクトルを示した。得られた触媒成分を実施例11に記されているのと同じ重合条件下で使用した。固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

比較例 1及び2

実施例1において、ジイソブチル-2,3-ナフタレンジカルボキシレートに代り12.3gのエチルベンゾエートを用いるほかは同様にして固体触媒成分を調製した。固体触媒成分のX線粉末スペクトルは実施例1の触媒成分のそれと同様であつた。得られた固体触媒成分を用いて、実施例1と同様の条件でプロピレンの重合を行なつた。但し、トリエチルアルミニウムと PdS のモル比

得られた固体触媒成分は、1 μ /gの表面積を有する $MgCl_2$ のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がつてハロを形成するようなX線粉末スペクトルを示した。

プロピレンの重合

上記で得られた固体触媒成分を用いる以外は、上記実施例8と同様にしてプロピレンの重合を行なつた。固体触媒成分中の Ti 含有量、該成分の量、トリエチルアルミニウムと PdS の間のモル比、重合試験の結果を表1に示す。

実施例 12

実施例11に従つて製造された固体の触媒成分を不活性炭化水素溶媒イソパルG（158°～172.5℃の温度範囲内で沸騰するイソパラフィン系炭化水素の混合物）中に懸濁させ、そして120℃で24時間熱処理した。このようにして得られ

は表1記載の通りとした。

比較例 3

ドイツ特許出願公開2642143（特開昭52-151691号）の実施例7に従つて、即ち、上記実施例11においてジイソブチルナフタレートに代えてエチルベンゾエート30.6gを用いるほかは同様にして製造された固体触媒成分を使用したこと以外は実施例11を繰返した。

X線粉末スペクトルは実施例11の触媒成分のそれと同様であつた。重合の結果を表1に示す。

実施例 13～18

下記の如くして製造された固体触媒成分を用いて実施例1を繰返した。

無水 $MgCl_2$ 、表1に挙げられているエステル、及びエステルに関して1:1のモル比の $TiCl_4$ を、1ℓの総容積を有しそして3gの直径が16mmのステンレス鋼球を含有しているN.V.テ

マ社、グラベンハーグ(オランダ)製のVIBRA TOM型の振動ミル中で粉砕した。粉砕は100 g/1の全容積(空)に等しい充填係数を用いて、25℃のミルの内部温度において、72時間にわたって行なわれた。ミルの充填、粉砕、及びミルの排出は真空雰囲気下で行なわれた。10gの一括に粉砕された生成物を100 mlの1,2-ジクロロエタンと80℃において2時間接触させた。この時間後に、1,2-ジクロロエタンを80℃において戸過により除去し、そして残っている固体生成物を、戸液から塩素イオンが消えるまで、室温においてn-ヘプタンで繰返し洗浄し、次にヘプタン懸濁液中に保つた。このようにして製造された触媒成分は、1 ml/gの表面積を有するMgCl₂のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを生成するようなX線粉末スペクトルを示し

ヘプタン溶液中に保つた。このようにして製造された触媒成分は、実施例1~10の触媒成分のそれと同じX線スペクトルを示した。エステル、固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Ⅲに示す。

比較例 4

実施例19に於て、ジオクテルフタレートに代えて、エチルベンゾエートを用いる場合は実施例19と同様にして製造された固体触媒成分を使用した。その触媒成分のX線スペクトルは実施例1~10のそれと同様であつた。固体生成物の特徴及び重合試験の結果を表Ⅲに示す。

実施例 27~29

実施例1を繰返したが、ドイツ特許出願公開3,022,738の実施例1(対応特開昭56-811の実施例12')に従うが安息香酸エチルの代りに表Ⅲに挙げられているフタル酸のエステルを

エステル型の、固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Ⅲに示す。

実施例 19~26

実施例1を繰返したが、イタリア特許出願2,908A/78(対応特開昭55-29591号)の実施例1と同様の方法で製造した球状粒子形の固体付加物MgCl₂・2.5C₂H₅OHをTiCl₄-表Ⅲのエステル付加物のTiCl₄懸濁液に、10のMg/エステルモル比及び10のTiCl₄/C₂H₅OHモル比を用いて、ゆつくりと加えた。次に全体を100℃に加熱し、この温度に2時間保ち、その後100℃で戸過した。生成した固体生成物を120℃で2時間にわたって110 mlのTiCl₄で処理した。この時間後に、TiCl₄を戸過により除去し、固体を次に90℃から室温に降下する温度において、塩素イオンが戸液から消えるまで、n-ヘプタンで洗浄し、そして次に

使用しそしてTiCl₄を用いる処理を120℃で行なつて製造された固体触媒成分を使用した。

即ち、無水塩化マグネシウム47.6g、デカン15 mlおよび2-エチルヘキシルアルコール181 mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、表Ⅲに記載されたエステルを添加し、120℃、1時間の攪拌下保持した後室温迄冷却する。この溶液を0℃に保持した四塩化チタン200 ml中に装入し、その温度に1時間保つた後、冷却を解き1時間かけて20℃に徐々に昇温し、その後30分間で80℃迄昇温し、安息香酸エチルを223 ml添加し、その温度に2時間保持する。この懸濁液中の固体部分を戸過により採取し、これを100 mlの四塩化チタンに再び懸濁させ、攪拌下120℃に2時間保つ。

戸過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで揮発ヘキサ

ンで充分洗浄乾燥し、固体触媒成分を得る。固体触媒成分のX線スペクトルは実施例1～10のそれと同様であつたエステル型の型及び比を表IVに示す。操作条件及び重合試験の結果を表IVに示す。

比較例 5

実施例27を繰返したが、ドイツ特許出願3022738の実施例1（対応特開昭56-811の実施例12）に従つて製造された固体触媒成分を使用した。操作条件及び重合試験の結果を表IVに示す。

実施例 30～34

実施例8を繰返したが、フェニルトリエトキシシランの代りに等モル量の表Vに示されているアルコキシシランを使用した。触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Vに示す。

表 I

| 実施例 番 号 | エステル | 固 体 触 媒 成 分 | | | 重 合 | | | | |
|------------|------------------------------------|---|-----------------------|--------------------------|--|-----------|------------------------|------------|---------------|
| | | $\frac{MgCl_2}{\text{エステル}} \frac{\text{粉体}}{\text{モル/モル}}$ | 固体成分の Ti含有量 重量% | 表面積 m ² /g | $\frac{Al(C_2H_5)_3}{PES} \frac{\text{モル/モル}}$ | 触 媒 mg | 収 量 g 重合体 g 触媒成分 | I. I. % | %固有粘度 dl/g |
| 1 | ジイソブチル-2,3- ナフタレン-ジカルボキ シレート | 14 | 23 | - | 10 | 35 | 7,750 | 927 | 1.1 |
| 2 | ジ-2-エチル-ヘキシ ル-マレエート | 14 | 18 | 296 | 10 | 25 | 6,600 | 94 | 1.1 |
| 3 | ジイソブチルマレエート | 14 | 29 | - | 10 | 54 | 5,700 | 922 | 1.2 |
| 4 | イソブチルアセテート | 7 | 32 | - | 10 | 32 | 5,700 | 912 | 1.8 |
| 5 | イソブチルピバレート | 7 | 26 | - | 10 | 22 | 9,700 | 929 | 1.3 |
| 6 | ジエチルジイソブチルマ レエート | 14 | 24 | - | 10 | 47 | 4,750 | 943 | 1.7 |
| 7 | ジ-n-ブチルフタレー ト | 14 | 26 | - | 20 | 35 | 9,600 | 912 | 1.3 |
| 8 | ジイソブチルフタレート | 14 | 24 | 350 | 20 | 36 | 16,100 | 918 | 1.3 |
| 9 | ジイソブチルフタレート | 14 | 24 | 350 | 10 | 38 | 13,200 | 955 | 1.2 |

表1 (続き)

| | | | | | | | | | |
|------|----------------------|----|-----|------|------|----|--------|------|-----|
| 10 | ジ-2-エチルヘキシル セバケート | 14 | 2.3 | - | 10 | 52 | 4,500 | 94.8 | 1.2 |
| 11 | ジ-イソブチルフタレー ト | 8 | 3.0 | - | 10 | 17 | 15,000 | 97.5 | 1.6 |
| 12 | ジ-イソブチル-フタレ ート | 8 | 1.4 | 21.8 | 10 | 14 | 7,000 | 97.2 | 1.5 |
| 比較例1 | エチルベンゾエート | 7 | 2.0 | 26.6 | 10 | 46 | 4,000 | 90.6 | 1.4 |
| 比較例2 | エチルベンゾエート | 7 | 2.0 | 26.6 | 5 | 47 | 4,000 | 92.7 | 1.6 |
| 比較例3 | エチルベンゾエート | 7 | 1.5 | - | 3.33 | 60 | 2,400 | 91.3 | 1.2 |

表 1

| 実施例 番 号 | エステル | 固 体 触 媒 成 分 | | 重 合 | | | | | |
|------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------|--------------------------------|-----------|----------------------|------------|----------------|
| | | $MgCl_2$ エステル 粉末 モル/モル | 固体成分の Ti含有量 重量% | 表面積 m^2/g | $Al(C_2H_5)_3$ PES モル/モル | 触 媒 mg | 収 量 g重合体 g触媒成分 | l. l. % | 固有粘度 dl/g |
| 13 | ジフェニルカーボネート | 8 | 2 | - | 10 | 29 | 4,050 | 93.2 | 1.5 |
| 14 | 1,2-ジヒドロキシ- ジアセテートベンゼン | 6 | 1.3 | - | 10 | 41 | 4,100 | 92.1 | 1.4 |
| 15 | エチル-ジフェニルアセ テート | 5 | 1.9 | - | 10 | 38 | 4,400 | 91.1 | 1.2 |
| 16 | ジイソブチル-フタレー ト | 7 | 1.4 | 157 | 20 | 19 | 4,100 | 98 | 1.3 |
| 17 | ジイソブチル-フタレー ト | 7 | 1.4 | 157 | 100 | 20 | 4,000 | 94.3 | 1.1 |
| 18 | イソブチル-ベンゾイル アセテート | 7 | 2.1 | - | 10 | 42 | 5,900 | 95.4 | 1.2 |

表 III

| 実施例 番 号 | エステル | 固 体 触 媒 成 分 | | 重 合 | | | |
|------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------|------------------------|------------|----------------|
| | | 固体成分の Ti含有量、 重量% | $Al(C_2H_5)_3$ PES モル/モル | 触 媒 mg | 収 量 g 重合体 g 触媒成分 | I. I. % | (固有粘度 dl/g) |
| 19 | ジオクチルフタレート | 2.7 | 2.0 | 1.9 | 12100 | 92.2 | 1.8 |
| 20 | ジイソブチルフタレート | 2.4 | 2.0 | 2.2 | 13900 | 96.9 | 1.2 |
| 21 | ジネオペンチルフタレート | 3.5 | 2.0 | 1.5 | 18500 | 97 | 1.2 |
| 22 | ジフェニルフタレート | 2.6 | 1.0 | 2.5 | 11000 | 94.5 | 1.8 |
| 23 | ジエチル-ブチルマロネート | 3.9 | 1.0 | 2.9 | 12800 | 92.9 | 1.7 |
| 24 | ベンジルブチルフタレート | 3.1 | 2.0 | 2.4 | 14000 | 96.1 | 1.4 |
| 25 | モノ-2-エチル-ヘキシル マレエート | 2.8 | 1.0 | 5.0 | 8000 | 92.5 | 1.3 |
| 26 | モノイソブチルフタレート | 3.1 | 1.0 | 2.4 | 10000 | 94.3 | 1.6 |
| 比較例4 | エチルベンゾエート | 3.8 | 5 | 3.8 | 6850 | 91.5 | 1.5 |

表 IV

| 固 体 触 媒 成 分 | | | 重 合 | | | | | |
|-------------|-------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------|------------------------|------------|----------------|
| 実施例 番 号 | エステル | $MgCl_2$ エステル 粉末 モル/モル | 固体成分の Ti含有量 重量% | $Al(C_2H_5)_3$ PES モル/モル | 触 媒 mg | 収 量 g 重合体 g 触媒成分 | I. I. % | (固有粘度 dl/g) |
| 27 | ジオクチルフタレート | 4.7 | 1.9 | 2.0 | 27 | 12,000 | 93.9 | 1.5 |
| 28 | イソブチルフタレート | 4.7 | 3.8 | 2.0 | 32 | 10,000 | 96.5 | 1.4 |
| 29 | ネオペンチルフタレート | 9.4 | 1.9 | 2.0 | 30 | 12,800 | 97.8 | 1.0 |
| 比較例5 | エチルベンゾエート | 5 | 3.1 | 1.0 | 49 | 7,900 | 94.2 | 1.5 |

表 V

| 実施例 番 号 | アルコキシシラン | 重 合 | 収 量 $\frac{\% \text{重合体}}{\% \text{触媒成分}}$ | I. I. % | η 固有粘度 dl/g |
|------------|-----------------|----------|---|------------|---------------------|
| | | 触 媒 % | | | |
| 3 0 | エチルトリエトキシシラン | 33.4 | 11000 | 89.3 | 1.2 |
| 3 1 | クロロフェニルジエトキシシラン | 44.6 | 9800 | 91.0 | 1.3 |
| 3 2 | ジフェニルジエトキシシラン | 25.1 | 14300 | 92.4 | 1.0 |
| 3 3 | フェニルジエトキシシラン | 31.2 | 13200 | 91.5 | 1.3 |
| 3 4 | ジフェニルジメトキシシラン | 22.2 | 18200 | 93.1 | 1.5 |

手 続 補 正 書

昭和56年10月23日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第126025号

2. 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イタリア国ミラノ・フォロネガナバルテ31

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ
(氏名)

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏 名 (6078) 弁護士 小 田 島 平 吉

住 所

氏 名

(自発)

5. 補正命令の日付

昭和56年10月23日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり。

(1) 明細書第24頁下から3行に、「液状のMgジヘライド」とある前に、「液状のMgヘロゲン化合物たとえば」と加入する。

(2) 明細書第25頁3～4行に、「溶解されている……含有している」とあるを、「電子供与体化合物の存在下で」と訂正する。

(3) 明細書第31頁下から2行に、「エタン」とあるを、「ヘキサン」と訂正する。

(4) 明細書第42頁11行に、「安息香酸エステル」とあるを、「後掲表Ⅴに記載したエステル」と訂正する。



手 続 補 正 書

昭和56年11月13日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和56年特許第126025号

2. 発 明 の 名 称

オレフィンの重合用の成分及び組成

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イタリア・米兰・フォロポナバルテ31

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ
(氏 名)

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏 名 (6078) 弁護士 小 田 島 平 吉

住 所

氏 名

(自発)

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (発送日)

6. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

別紙のとおり

特許庁

56.11.13

特開昭57-63310(18)

(1) 明細書第8頁下から2行に、「ヒドロカルビル基である」とあるを、

「ヒドロカルビル基である。該基はハロゲン、アルコキシ、アリーロキシなどの置換基を有していてもよく、本発明に於てはヒドロカルビル基と総称する。」

と訂正する。